

FLEXIBLE POLYPROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION

Patent number: JP7316355
Publication date: 1995-12-05
Inventor: MIYATA HIROSHI; YAMAGUCHI MASAYUKI
Applicant: TOSOH CORP
Classification:
- international: C08L23/08; C08L23/10; C08L25/08; C08L23/00;
C08L25/00; (IPC1-7): C08L23/10; C08L23/08;
C08L25/08
- european:
Application number: JP19940116698 19940530
Priority number(s): JP19940116698 19940530

Report a data error here

Abstract of JP7316355

PURPOSE: To obtain a polypropylene-based resin composition excellent in flexibility, transparency, impact resistance, resistance to whitening, weathering resistance, cold resistance, moldability, scratch resistance, mechanical properties, etc. **CONSTITUTION:** This resin composition comprises (A) 70-5wt.% of a crystalline polypropylene-based resin and (B) 30-95wt.% of an ethylene/styrene/butene-1 copolymer elastomer with the styrene content and butene-1 content at 0.01-30mol% and $\geq 45\text{mol}\%$, respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USP10)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316355

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C C			
23/08	L C D			
25/08	L D S			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-116698

(22) 出願日 平成6年(1994)5月30日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 宮田 寛

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 山口 政之

三重県四日市市別名3丁目10-3

(54) 【発明の名称】 軟質ポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 柔軟性、透明性、耐衝撃性、耐白化性、耐候性、耐寒性、成形性、耐擦傷性、力学特性等に優れたポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】 結晶性ポリプロピレン系樹脂 (A) : 70 ~ 5重量%、エチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマー (B) : 30 ~ 95重量%からなり、エチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーのスチレン含量が0.01mol%以上30mol%以下であり、かつブテン-1含量が45mol%以上であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性ポリプロピレン系樹脂（A）：70～5重量%、エチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマー（B）：30～95重量%からなり、エチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーのスチレン含量が0.01mol%以上30mol%以下であり、かつブテン-1含量が45mol%以上であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】動的粘弾性の温度依存性から得られるガラス転移温度に基づく損失正接（ $\tan \delta$ ）が、結晶性ポリプロピレン系樹脂単独より低温側にシングルピークで出現し、ピークの大きさが0.2以上であるとともに、23℃における貯蔵弾性率（ E' ）が $5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】300%以下の引っ張り伸びで白化しないことを特徴とする請求項1または2に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】厚さ1mmにおけるヘイズ値が40%以下であることを特徴とする請求項1、2または3に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリプロピレン系樹脂組成物に関するものであり、詳しくは柔軟性、透明性、耐衝撃性、耐白化性、耐寒性、力学特性等に優れたポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンの柔軟性、耐衝撃性改質のために、従来、エチレン/プロピレンエラストマーをブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物が知られている。しかしながら、これらのエラストマーをポリプロピレンとブレンドした場合、得られた樹脂組成物は透明性に劣るとともに、衝撃を加えたときに白化してしまい、耐衝撃性、柔軟性、透明性、耐白化性の点で不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点を解決するためになされたものであり、柔軟性、透明性、耐衝撃性、耐白化性、耐候性、耐寒性、成形性、耐擦傷性、力学特性等に優れたポリプロピレン系樹脂組成物、特に柔軟性、透明性、耐白化性、耐寒性に優れ、物性バランスのとれた軟質ポリプロピレン系樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、結晶性ポリプロピレン系樹脂（A）：70～5重量%、エチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマー（B）：30～95重

量%からなり、エチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーのスチレン含量が0.01mol%以上30mol%以下であり、かつブテン-1含量が45mol%以上であることを特徴とする軟質ポリプロピレン系樹脂組成物である。

【0005】以下に、その詳細について説明する。

【0006】本発明で使用する結晶性ポリプロピレン系樹脂は、一般に使用されているものを用いることができる。例えばポリプロピレン、エチレン含量が20～70重量%のプロピレン/エチレンブロック共重合体、エチレン含量が0.5～12重量%のプロピレン/エチレンランダム共重合体、エチレン含量が0.5～12重量%、 α -オレフィン含量が0.5～20重量%のプロピレン/エチレン/ α -オレフィン三元共重合体等が挙げられる。

【0007】本発明において用いられるエチレン/スチレン/ブテン-1系共重合体エラストマー（B）のブテン-1含量は45mol%以上であることが必須である。ブテン-1含量が45mol%未満では、エチレン/スチレン/ブテン-1系共重合体エラストマー（B）と共に用いる結晶性ポリプロピレン系樹脂（A）との相溶性に乏しくなり、柔軟性、透明性、耐衝撃性の改良効果においてバランスの高いポリプロピレン系樹脂組成物を得ることが困難となる。また、スチレン含量は0.01mol%以上30mol%以下の範囲内にあることが必要である。スチレン含量が0.01mol%未満では本発明の組成物の成形外観やべたつきが問題となるとともに、力学特性に劣る。また、スチレン含量が30mol%より多い共重合体エラストマーは合成面で不利となるとともに、透明性、耐寒性、耐衝撃性改良効果に劣るため好ましくない。

【0008】さらに、本発明において用いられるエチレン/スチレン/ブテン-1系共重合体エラストマー

（B）の分子量は特に制限されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した数平均分子量がポリエチレン換算で5000～1000000であることが好ましく、さらに好ましくは10000～600000である。この数平均分子量が5000未満では本発明の組成物の特性の改質効果が小さいとともに、表面のべたつきの問題が生じることがあり、一方、数平均分子量が1000000を越えると得られる組成物の流動性が低下し、成形加工が困難となるおそれがある。

【0009】以上述べたエチレン/スチレン/ブテン-1系共重合体エラストマーの製造方法は特に限定されず、チタン系触媒、バナジウム系触媒またはメタロセン系触媒など種々の触媒を用いて製造することができる。なかでも、共重合性に優れたメタロセン系触媒を用い、製造することが好ましい。これにより高収率で、組成分布の狭い共重合体を得ることが可能である。

【0010】本発明の組成物は、結晶性ポリプロピレン系樹脂(A)とエチレン/スチレン/ブテン-1系共重合体エラストマー(B)からなり、その配合比は70~5重量%/30~95重量%であり、目的とする用途、要求物性に応じて任意に変えることができる。しかしながら、結晶性ポリプロピレン系樹脂(A)の配合量が70重量%を越えると組成物の柔軟性が乏しくなり、また5重量%未満では強度の低下が著しくなり好ましくない。

【0011】本発明の樹脂組成物は、通常用いられている方法で結晶性ポリプロピレン系樹脂(A)とエラストマー(B)をブレンドすることにより得られるが、ニーダー、ロール、パンバリミキサー、押出機等を用い、溶解ブレンドにより製造することが好ましい。

【0012】上述の結晶性ポリプロピレン系樹脂(A)とエチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマー(B)の組成物は相溶性に優れる。相溶性の指標としては、例えば動的粘弾性測定に代表される力学緩和、さらには誘電緩和、磁気緩和などが挙げられ、また力学的に強制振動させた分子鎖の配向の様子を光学系を用いて測定することも可能である。上記相溶性について動的粘弾性の引っ張りモードにおける温度分散から評価すると、相溶性に乏しいポリマーブレンド物では、ガラス転移温度に基づく損失正接($\tan \delta$)は各々のガラス転移温度に応じて極大を示すため、通常、単一のピークとはならず、2つ以上のピークを示す。また、それによってピークの最大値も比較的小さい値となり、0.2より小さい値となる。

【0013】一方、本発明の樹脂組成物は、前述した動的粘弾性測定において用いたポリプロピレン系樹脂単独が示すガラス転移温度に起因する $\tan \delta$ の極大値を示す温度より低温側に $\tan \delta$ の極大値が存在し、かつそのピークはシングルピークであり、さらにそのピークの大きさも0.2以上となり、相溶性に非常に優れたものである。そして、 $\tan \delta$ の極大値が低温側に存在するため、ポリプロピレン系樹脂単独よりも耐寒性が優れたものとなる。

【0014】また、本発明の樹脂組成物は柔軟性に富み、先に述べた動的粘弾性測定で23℃における引張り貯蔵弾性率(E')が $5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下である。例えば、 $\tan \delta$ が単一ピークを示したとしても、23℃における E' が $5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ を越えると柔軟性効果に乏しいものになってしまう。なお、 E' は10Hzの周波数を与え、応力と歪みが比例する線形領域で測定を行った。

【0015】本発明の組成物は、透明性、耐白化性に優れる。すなわち、本発明の組成物は引っ張り伸び300%以下では目視の限り白化せず、また厚さ1mmにおけるヘイズ値は40%以下である。

【0016】以上述べたとおり、本発明の組成物は、従

来のエチレン/プロピレン共重合体エラストマーを用いたポリプロピレン系樹脂組成物と比較して、耐衝撃性、透明性、柔軟性、耐白化性に優れ、物性バランスの高い組成物となる。

【0017】なお、本発明の組成物には、必要に応じて炭酸カルシウム、マイカ、タルク、シリカ、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフェライト、ベントナイト、セリサナイト、ゼオライト、ネフェリンシナイト、アタパルジャイト、ウォラストナイト、フェライト、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二硫化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラスバルーン、石英、石英ガラスなどの無機充填剤や有機、無機顔料を配合することもできる。また、離型剤、スリップ剤、滑剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、発泡剤、防錆剤、イオントラップ剤、難燃剤、難燃助剤等を必要に応じて添加してもよい。さらに、本発明の組成物を他の樹脂へブレンドすることも可能である。この場合、第3成分として本樹脂組成物と他の樹脂との相溶化剤を併用することも可能である。

【0018】このように、前述した方法で得られたポリプロピレン系樹脂組成物は、補強用充填剤、無機充填剤等と配合されて射出成形、押出成形、インフレーション成形、カレンダー成形により各種成形品、フィルム、シート、チューブ等に成形することが可能である。

【0019】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、これらは例示的なものであって、限定的なものではない。実施例中の各種測定は下記の方法により行った。

【0020】(エチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーのスチレン並びにブテン-1含量の測定) o-ジクロロベンゼンを溶媒に、100MHz、 ^{13}C -NMRスペクトル(日本電子(株)製 JNM-GX400)測定により算出した。

【0021】(分子量、分子量分布の測定) 溶媒にo-ジクロロベンゼンを用いて、140℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ミリポア(株)社製 150C型GPC)を用いてポリエチレン換算で求めた。

【0022】(ヘイズ) 厚さ1mmのプレス試験片を用い、JISK7105に従い測定した。

【0023】(動的粘弾性の測定) 非共振型強制振動法に基づく測定装置である粘弾性測定アナライザーRSA11(レオメトリックス・ファーイースト社)を用いて、測定周波数10Hz、測定モード：引っ張り、昇温速度：5℃/分で動的粘弾性の温度依存性を測定した。なお、与えた歪みは0.1%以下の線形領域で行った。この測定において損失正接($\tan \delta$)、貯蔵弾性率(E')を測定した。

【0024】(引っ張り試験)厚さ1mmのプレス試験片を用い、2号形試験片、速度50mm/分でJISK 7113に従い測定した。

【0025】(自着試験)厚さ1mmのプレス試験片を2枚重ね合わせ、23℃で荷重30g/cm²かけ、1週間経過後に自着するか否かを評価した。

【0026】参考例1

エチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーの合成

51のオートクレーブに、トルエン750mlおよびスチレン150ml、ブテン-1 600mlを加え、エチレンをエチレン圧が16kg/cm²になるように導入した。次に、別の反応容器にトルエン10ml、メチルアルミノキサラン5mmol、公知の方法により合成した(ジメチル(1-ブチルアミド)(テトラメチルーη5-シクロペンタジエニル)シラン)ジクロライドチタン5μmolを加え、この混合溶液を20分間攪拌した後、オートクレーブに導入し、重合を開始した。この重合は、エチレン圧を16kg/cm²に保ち、90℃で20分間行った。

【0027】重合終了後、多量のエタノールによりポリマーを洗浄し、60℃で12時間減圧乾燥を行った。その結果、スチレン含量2mol%、ブテン-1含量47mol%のエチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーを32g得た。このエラストマーの数平均分子量は30000、Mw/Mn=1.9であった。

【0028】実施例1

プロピレン/エチレンランダムコポリマー(エチレン含量:3.6%、MFR:10g/10分(230℃, 2.16kgf))25gと参考例1で得られたエチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーを25

g、熱安定剤としてヒンダードフェノール系安定剤(イルガノックス1010(チバ・ガイギー社製))、リン系安定剤(イルガフォス168(チバ・ガイギー社製))をそれぞれ2000ppm、滑剤としてステアリン酸カルシウム5000ppmをラボブラストミル(内容積100cc)を用いて、60rpmで200℃、5分間熔融ブレンドした。その後、得られた組成物をプレス成形した。このサンプルから厚さ0.5mm、幅5mm、長さ25mmの短冊型の試験片を切り抜き、動的粘弾性測定用の試験片とし、評価した。結果を表1に示す。この組成物は相溶性に優れ、柔軟性、耐白化性、透明性付与効果に優れていることがわかる。

【0029】比較例1

実施例1で用いたエチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーの代わりにブテン-1含量が44mol%、スチレン含量が2mol%のエチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーを用いた以外は実施例1と同様の方法で組成物を得、評価した。結果を表1に示す。

20 【0030】比較例2

実施例1において用いたエチレン/スチレン/ブテン-1共重合体エラストマーの代わりにエチレン/ブテン-1共重合体エラストマー(ブテン-1含量47mol%)を用いた以外は実施例1と同様の方法で組成物を得、評価した。その結果を表1に示すが、このエチレン/ブテン-1共重合体エラストマーはポリプロピレン系樹脂との相溶性に優れ、柔軟性、透明性、耐白化性に優れるものの、自着した。

【0031】

30 【表1】

(5)

No.	使用した共重合体		Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	β-値	tan δ ¹⁾		E ²⁾ × 10 ⁻⁹ (dyn/cm ²)	白化開始 (%)	ヘイズ (%)	自着 ⁴⁾
	スフィン含量 (mol%)	ブテン含量 (mol%)				温度 (°C)	極大値				
実施例 1	2	47	3.0	1.9 [~]	1	-25	0.25	1.0	白化せず ³⁾	35	○
比較例 1	2	44	4.2	1.9	2	-46	0.17	2.0	50	79	○
						-5	0.12				
比較例 2	-	47	10.8	2.2	1	-30	0.27	1.0	白化せず ³⁾	31	×

1) ガラス転移温度に基づく tan δ

2) 23°Cにおける貯蔵弾性率

3) 破断まで(>1000%)白化せず

4) 白着せず:○ 白着する:×

【0032】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の樹脂組成物は柔軟性、透明性、耐衝撃性、耐白化性、耐寒性、力学

特性等に優れ、物性バランスの高いポリプロピレン系樹脂組成物である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)